

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-193260

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 1 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 4 1 M 5/ 18

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-7311

(22)出願日 平成4年(1992)1月20日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 飯田 和之

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

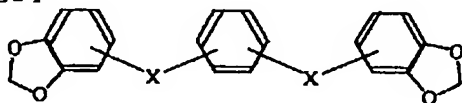
(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】熱応答性に優れ、発色感度の高い感熱記録材料を得ること。

【構成】通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物とを含有する感熱記録材料において、下記一般式(化1)で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

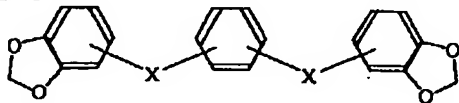


(但し、Xは炭素数1から8の2価の基を表し、エーテル結合、エステル結合もしくはスルフィド結合を含んでもよい)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物とを含有する感熱記録材料において、下記一般式(化1)で表される化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

## 【化1】



(但し、Xは炭素数1から8の2価の基を表し、エーテル結合、エステル結合もしくはスルフィド結合を含んでもよい)

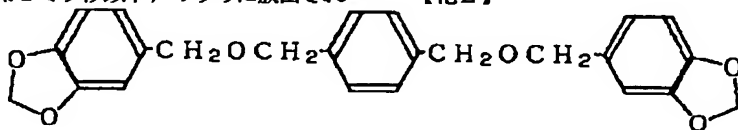
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性に優れた感熱記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。特にファクシミリの分野では感熱方式の需要が大幅に伸びてきており、それに伴い送信コストの低減のための高速化や装置の小型化、低価格化が図られている。その結果、画像印字用の印加エネルギー量も近年の装置では低下の一途を辿っている。そこでこのようなファクシミリの高速化、低エネルギー化に対応する熱応答性の高い高感度感熱記録材料の開発が強く求められるようになってきた。高速記録においては熱ヘッドから極めて短時間(通常1ミリ秒以下)のうちに放出され\*



融点 93℃

例示化合物[2] 1,4-ビス(3,4-メチレンジオキシシナモイルメチル)ベンゼン

※

\*る微小な熱エネルギーをできるだけ効率的に発色反応に利用し、高濃度の発色画像を形成させることが必要である。

【0003】上記目的達成の為の一手段として、比較的低融点の熱可融性物質を発色促進剤あるいは増感剤として染料前駆体および該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物と共に併用することが提案されている。例えば特開昭57-64593号、特開昭58-87094号公報にはナフトール誘導体を、特開昭57-64592号、特開昭57-185187号、特開昭57-191089号、特開昭58-110289号、特開昭59-15393号公報にはナフトエ酸誘導体を、特開昭58-72499号、特開昭58-87088号公報にはフェノール化合物のエーテル及びエステル誘導体を用いることが提案されている。

【0004】しかしながら、これらの方法を用いて製造した感熱記録材料は熱応答性、発色感度等の面で未だ不十分なものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱応答性に優れ、発色感度の高い感熱記録材料を得ることである。

## 【0006】

【発明を解決するための手段】通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物(顔色剤)とを含有する感熱記録材料において、一般式化1で表される化合物を含有させることにより、熱応答性に優れ、発色感度の高い感熱記録材料を得ることができた。

【0007】なお式中、Xは、エーテル結合、エステル結合もしくはスルフィド結合を含んでもよい炭素数1から8の2価の基を表す。

【0008】本発明の化合物の具体例としては、例えば下記式に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

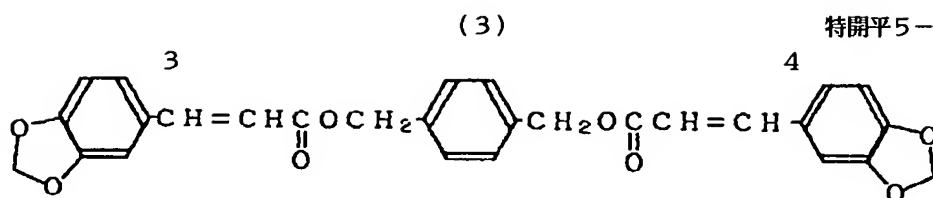
例示化合物[1] 1,4-ビス(3,4-メチレンジオキシフェニルメトキシメチル)ベンゼン

## 【0009】

## 【化2】

## ※【0010】

## 【化3】

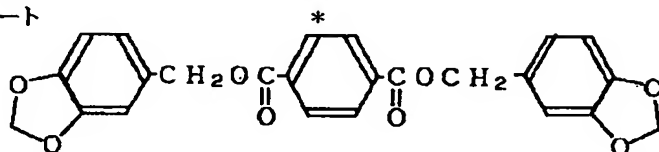


融点 166.5℃

\*【0011】

例示化合物【3】ビス(3,4-メチレンジオキシフェ  
ニルメチル)テレフタレート

【化4】

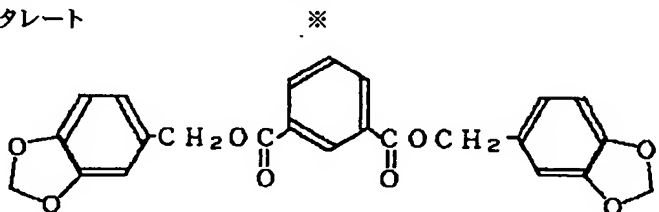


融点 152℃

※【0012】

例示化合物【4】ビス(3,4-メチレンジオキシフェ  
ニルメチル)イソテレフタレート

【化5】

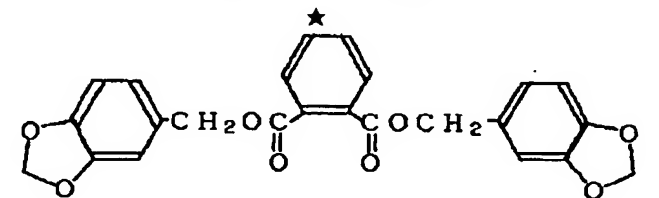


融点 109.5℃

★【0013】

例示化合物【5】ビス(3,4-メチレンジオキシフェ  
ニルメチル)フタレート

【化6】

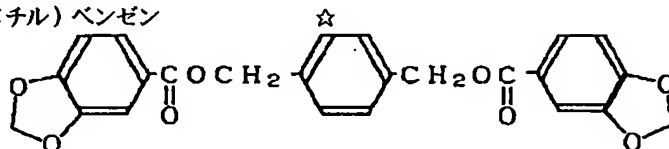


融点 106℃

☆【0014】

例示化合物【6】1,4-ビス(3,4-メチレンジオ  
キシベンゾイルオキシメチル)ベンゼン

【化7】

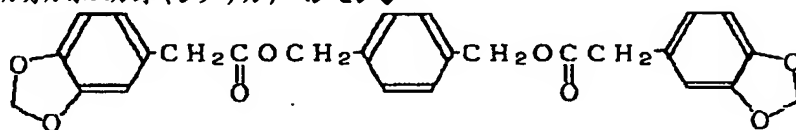


融点 135℃

40◆【0015】

例示化合物【7】1,4-ビス(3,4-メチレンジオ  
キシフェニルメチルカルボニルオキシメチル)ベンゼン

【化8】



融点 132.5℃

\*【0017】本発明の化合物は公知の方法により容易に

【0016】また、感熱記録材料に用いるには融点が6  
0℃～170℃の範囲にあるものが実用上好ましい。

合成でき、また精製も容易である。本発明の化合物の具  
体的合成例を下記に挙げるが、本発明はこれに限定され

\* 50

ない。

【0018】合成例1(例示化合物1)

攪拌装置、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた100mlの四ッ口フラスコに、ヒペロニルアルコール20.0g、p-キシリレンジクロライド11.0g及び塩化トリオクチルメチルアンモニウム0.25gを仕込み、これに溶媒としてトルエン40mlを加え、窒素雰囲気下約40℃に加温し完全に溶解した。この液に予め準備した水酸化ナトリウム7.9gを蒸留水12mlに溶解したアルカリ水を加えた後、窒素雰囲気中激しく攪拌しながら80℃で加熱し、5時間反応を実施した。ガスクロマトグラフィーにて、反応の終了を確認し、反応液を40℃まで冷却した後、40℃の温水50mlにて4回洗浄を行った。洗浄液のpHが中性であることを確認した後、有機層を5℃まで水冷し、析出した白色結晶を減圧下で濾別した。濾取した結晶をイソプロパノールより再結晶を行い、減圧下乾燥を行った。17.8gの1,4-ビス(3,4-メチレンジオキシフェニルメチル)ベンゼン(例示化合物[1])が白色結晶として得られた。

【0019】(分析値)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ 値,  $\text{CDCl}_3$ )

4.44(4H, s), 4.52(4H, s), 5.95(4H, s), 6.76~6.90(6H, m), 7.34(4H, s)

IR: ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)

2852, 1607, 1501, 1485, 1452, 1438, 1372, 1252, 1237, 1066, 1042, 930, 846, 784

【0020】合成例2(例示化合物[5])

攪拌装置、温度計、窒素導入管及び冷却器を備えた200mlの四ッ口フラスコに、ヒペロニルアルコール16.0g、ピリジン8.3g及び溶媒としてトルエン30mlを仕込んだ。この混合液に、窒素雰囲気下で攪拌しながらフタロイルクロリド10.15gとトルエン30mlの混合液を30分かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、6時間加熱還流を続け、ガスクロマトグラフィーにて反応終了を確認し、室温まで冷却した。析出した無機塩を濾別した後、蒸留水60mlで4回洗浄を繰り返した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧下溶媒を留去した。残渣を60℃の温水にて洗浄した後、酢酸エチルより再結晶を行い、析出した結晶を減圧下乾燥した。13.4gのビス(3,4-メチレンジオキシフェニルメチル)フタレート(例示化合物[5])が白色結晶として得られた。

【0021】(分析値)

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ 値,  $\text{CDCl}_3$ )

5.15(4H, s), 5.94(4H, s), 6.72~6.89(6H, m), 7.45~7.65(2H, m), 7.65~7.75(2H, m)

IR: ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)

2911, 1714, 1494, 1448, 1270, 1254, 1138, 1071, 1037, 931, 811, 744, 512

【0022】次に本発明に係る感熱記録材料の具体的製造法についてのべる。本発明に係わる感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物とを主成分とする感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と電子受容性化合物とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。また感熱記録層には顔料、増感剤、酸化防止剤、ステッキング防止剤などが必要に応じて添加される。

【0023】本発明に示す感熱記録材料に用いられる染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されない。具体的な例をあげれば

【0024】(1) トリアリールメタン系化合物

20 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0025】(2) ジフェニルメタン系化合物

4,4'-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオラミン等、

【0026】(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-

-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

#### 【0027】(4)チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

#### 【0028】(5)スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等を挙げることができ、これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

【0029】顕色剤としては一般に感熱紙に用いられる酸性物質であれば特に制限されない。例えばフェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N,N'-ジアリールチオ尿素誘導体、有機化合物の亜鉛塩などの多価金属塩を用いることができる。また、特に好ましいものはフェノール誘導体で、具体的には、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホンオキシジフェニルスルホン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,3-ジ-(2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1,3-ジ-(2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ジ-(2-(p-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,

4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4,4'-チオビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェノール)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド等がある。

【0030】感熱記録材料に用いられるバインダーとしては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着剤、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックスなどがあげられる。

【0031】また、感度を更に向上させるための添加剤として、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

【0032】顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。

【0033】その他にヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などが必要に応じて添加さ

れる。

【0034】本発明に使用される支持体としては紙が主として用いられるが不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。また、感熱記録層を保護するためにオーバーコート層を設けたり、感熱記録層と支持体との間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を設けるなど、感熱記録材料製造に於ける種々の公知技術を用いることができる。

【0035】感熱記録層の塗抹量は発色成分である染料前駆体と顕色剤の量で決められ、通常、染料塗抹量0.1~1.0g/m<sup>2</sup>が適当である。また、顕色剤の量は染料前駆体に対し、5~400重量%添加されるが、とくに20~300重量%が好ましい添加量である。なお、本発明の化合物は顕色剤に対し、5~400重量%添加されるが、とくに20~300重量%が好ましい添加量である。

【0036】

\*

炭酸カルシウム50%分散液	100部
ステアリン酸亜鉛40%分散液	25部
10%ポリビニルアルコール水溶液	185部
水	280部

【0038】(B)感熱塗工用紙の作成

※固形分塗抹量として9g/m<sup>2</sup>になる様に塗抹、乾燥し、感熱塗工用紙を作成した。

下記の配合により成る塗液を坪量40g/m<sup>2</sup>の原紙に※

焼成カオリン	100部
スチレンブタジエン系ラテックス50%水分散液	24部
水	200部

【0039】(C)感熱記録材料の作成

★チルステアリン酸アミドに変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

(A)で調製した感熱塗液を(B)で作成した感熱塗工用紙面上に、固形分塗抹量4g/m<sup>2</sup>となる様に塗抹し、乾燥して感熱記録材料を作成した。

【0040】実施例2

実施例1における例示化合物[1]を、例示化合物[7]に変更する以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

【0041】比較例1

実施例1における例示化合物[1]を除いた以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を作成した。

【0042】比較例2

実施例1における例示化合物[1]をN-ヒドロキシメ★40

\*【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0037】実施例1

感熱記録材料の作成

(A)感熱塗液の作成

染料前駆体である3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン35部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液80部と共にボールミルで24時間粉砕し、染料分散液を得た。次いで2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン40部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液60部と共にボールミルで24時間粉砕し、顕色剤分散液を得た。例示化合物[1]50部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液120部と共にボールミルで24時間粉砕し、本発明化合物の分散液を得た。上記3種の分散液を混合した後、攪拌下に下記のを添加、よく混合し、感熱塗液を作成した。

30

【0043】(評価)実施例1、2及び比較例1、2により得られた感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が400~500秒になるようにカレンダー処理した後、大倉電気製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗1670Ωのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧26V、パルス幅0.7よび0.9ミリ秒で通電して印字し、2時間後、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。

【0044】

【表1】

		例示 化合物	光 学 濃 度		
			白地部	0.7ms	0.9ms
実 施 例	1	[1]	0.07	0.95	1.41
	2	[7]	0.06	0.92	1.38
比 較 例	1		0.05	0.56	1.11
	2		0.06	0.80	1.21

【0045】

【発明の効果】実施例から明らかなように、本発明の化

合物を含有させることにより熱応答性に優れ、なおかつ  
発色感度の高い感熱記録材料を得ることができた。